

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23453 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/67,
18/80, C09D 175/16

VÖLLINGER, Frank [DE/DE]; Klosterstrasse 56, 67480
Edenkoben (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09559

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059
Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2000 (29.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 054.5 30. September 1999 (30.09.1999) DE
100 33 697.3 12. Juli 2000 (12.07.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHWALM, Rein-
hold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, 67157 Wachenheim
(DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68,
55270 Ober-Olm (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE];
Kardinal-Galen-Strasse 42, 47051 Duisburg (DE). BECK,
Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, 68526 Ladenburg (DE).
BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58,
67251 Freinsheim (DE). SCHROF, Wolfgang [DE/DE];
In den Schelmenäckern 38, 67271 Neuleiningen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS WHICH CAN BE HARDENED WITH MIT UV-RADIATION AND
THERMALLY, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: MIT UV-STRAHLUNG UND THERMISCH HÄRTBARE WÄSSRIGE POLYURETHANDISPERSIONEN
SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous polyurethane dispersions which can be hardened with UV radiation and thermally. Said polyurethane dispersions contain the following: compounds bonded with polyisocyanates, with C=C double bonds that can be polymerised with UV-radiation; aliphatic diols inserted with isocyanates, with a molecular weight of less than 500 g/mol; compounds bonded with isocyanates, with carboxylic acid or sulphonic acid groups and/or salts thereof, free hydroxyl groups and compounds with blocked isocyanate groups. The inventive polyurethane dispersions are suitable for coating thermostable substrates such as metal substrates and can be advantageously used for clear automobile lacquers.

(57) Zusammenfassung: Mit UV-Strahlung und thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen enthalten über Polyisocya-
nate gebundene Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, über Isocyanate eingebaute ali-
phatische Dirole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol, über Isocyanate gebundene Verbindungen mit Carbonsäure- oder
Sulfonsäuregruppen und/oder Salzen davon, freie Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen. Sie e-
ignen sich zum Beschichten von thermostabilen Substraten wie Metallsubstraten und lassen sich mit Vorteil für Automobilklarlacke
verwenden.

WO 01/23453 A1

Mit UV-Strahlung und thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen sowie deren Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft mit UV-Strahlung und thermisch härtbare Polyurethandispersionen, die mit UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen, Hydroxylgruppen und blockierte Isocyanatgruppen in einem Molekül oder die blockierten Isocyanatgruppen in zugemischten Verbindungen aufweisen sowie Verfahren zu deren Herstellung und Anwendung.

Strahlenhärtbare Polyurethandispersionen sind z. B. aus der DE-A 4434554 der Anmelderin bekannt und werden aus Polyisocyanaten, hydroxylgruppenhaltigen Polyestern, Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe und einer Säuregruppe und Verbindungen mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe und C=C-Doppelbindungen hergestellt. Die Produkte lassen jedoch bzgl. ihrer Verarbeitbarkeit noch Wünsche offen. Die US-A 5,859135 beschreibt wässrige Beschichtungsmischungen mit einem lipophilen Polymeren mit mindestens einer Hydroxylgruppe und einem Molekulargewicht von bis zu 100000, das einerseits mit einer vernetzbaren funktionellen Gruppe, andererseits über ein Polyisocyanat mit einer Gruppierung mit Carboxylgruppen sowie mit einem hydrophilen Polyalkylenoxidmonoether-Rest verbunden ist.

Nachteilig ist, dass damit hergestellte Beschichtungen auch nach der Verarbeitung eine relativ hohe eigene Hydrophilie aufweisen. Die US-A 5,296,529 beschreibt ein selbstvernetzendes Harz mit Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und verkappten Isocyanatgruppen, das aus a) einem Copolymerisat eines Vinylmonomeren mit freien und verkappten Isocyanatgruppen mit einem Styrol- und/oder (Meth)acrylat-Comonomeren und b) einem Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharz hergestellt wird, wobei einige Hydroxylgruppen des Polyesterharzes mit einigen freien Isocyanatgruppen des Vinylcopolymerisats umgesetzt und danach restliche Isocyanatgruppen verkappt werden. Es ist ersichtlich, dass einer gut reproduzierbaren Produktion des Systems das Risiko einer vorzeitigen ungewünschten Vernetzung der beiden Polymeren entgegensteht. Auch enthält das beschriebene System keine mit UV-Strahlung härtbaren Doppelbindungen und beschreibt auch keine Strahlenhärtung derselben.

Die DE-A-198 60 041 beschreibt Umsetzungsprodukte von a) Polyisocyanaten und b) niedrigmolekularen Hydroxylverbindungen mit C=C-Doppelbindungen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylaten oder Hydroxyalkylvinylethern, die zum größten Teil Allophanate der Polyisocyanate mit den ungesättigten Alkoholen darstellen. Die niedrigmolekularen und niedrigviskosen Reaktionsprodukte weisen im Molekül einen hohen Gehalt an polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen auf und lassen sich sowohl mit UV-Strahlen polymerisieren als auch unter Mitwirkung der Isocyanatgruppen thermisch oder durch Einwirkung von Wasserdampf, Ammoniak oder Aminen härten. Eine Anwendung in Form von wässrigen Dispersionen ist nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit UV-Strahlung und auch thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersio-
 15 sionen herzustellen, die Beschichtungen mit guter Chemikalienfestigkeit und guten mechanischen Eigenschaften ergeben, insbesondere eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen und nach der Behandlung auch an unbelichteten Stellen physikalisch trocknen und für Außenanwendungen wie für eine Automobillackierung geeignet sind.

20

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe mit Polyurethandispersio-
 nen gelöst werden kann, die im Wesentlichen aufgebaut sind aus

- a) aliphatischen Polyisocyanaten mit einer NCO-Funktionalität
 25 von 2 bis 4,5,
- b) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,
- 30 c) aliphatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxyl-, Mercapto- primäre und/oder sekundäre Aminogruppen mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol,
- 35 d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carboxylgruppe oder Sulfonsäuregruppe,
- e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation
 40 oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
- f) ein Isocyanat-Blockierungsmittel (oder Verkappungsmittel) (f1), das Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte) Isocyanatgruppen mit einer Deblockierungstemperatur im Bereich von
 45 70 bis 160 °C umwandelt, oder Zusatz einer Verbindung (f2), die blockierte Isocyanatgruppen aufweist, sowie

- g) gegebenenfalls einer von den Verbindungen b) bis f) verschiedenen Verbindung, die nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe aufweist,

- 5 wobei die mit einem stöchiometrischen Überschuss an NCO-Gruppen im Verhältnis zu den OH-Gruppen hergestellten Reaktionsprodukte von a) mit b) und gegebenenfalls c) mit zur Dispergierbarkeit in wässrigem Medium hinreichenden Mengen an Verbindungen d) und e) umgesetzt und durch Reaktion mit Isocyanat-Blockierungsmitteln
10 (f1) Isocyanatgruppen in blockierte Isocyanatgruppen umgewandelt oder Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen (f2) zugegeben wurden.

Zu den Bausteinen der Polyurethandispersion:

15

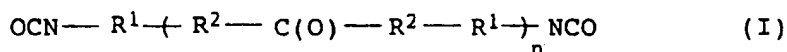
Komponente a)

- Als aliphatische Polyisocyanate a) mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5 und bevorzugt 2,0 bis 3,5 kommen als aliphatische
20 (einschließlich cycloaliphatische) Diisocyanate insbesondere in Frage Hexamethyldiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan. Bevorzugt sind Polyisocyanate mit einer Funktionalität von mindestens 3 wie Isocyanuratgruppen, Biuretgruppen, Uret-
25 diongruppen oder Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate. Bei den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten handelt es sich insbesondere um einfache Trisisocyanatoisocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Iso-
30 cyanuratrings aufweisenden Homologen. Die Isocyanatoisocyanurate haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5. Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate sind Additionsprodukte von 3 Molekülen Diisocyanat mit 1 Molekül Wasser und weisen
35 insbesondere einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 3 bis 4,5 auf. Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate können z. B. durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen Alkoholen wie z. B. Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxy-
40 propan oder deren Gemischen erhalten werden und haben im Allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 3. Als Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität über 2 seien auch die Addukte von 3 Mol Diisocyanaten wie Isophorondiisocyanat an dreiwertige Alkohole wie an
45 Trimethylolpropan genannt.

Bevorzugt umfasst die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) mit zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonyl-
 5 gruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherfunktion gebunden ist.

Vorzugsweise ist die Verbindung Va) ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel I

10



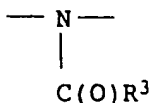
15 worin

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

R¹ für eine zweiwertige aliphatische oder alicyclische C₂- bis
 20 C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₆- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit steht,

R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- und einmal für

25



30 steht, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A zusätzlich wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweist und wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonyl-
 35 gruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherbindung gebunden ist.

Bei den Resten R¹ handelt es sich bevorzugt um solche, die sich durch Abstraktion der Isocyanatgruppe von üblichen aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten ableiten. Bei den Diisocyanaten
 40 handelt es sich bevorzugt um aliphatische Isocyanate mit 4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, Hexylmethyldiisocyanat, Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Derivate des Ly-
 45 sindiisocyanates, Tetramethylxylyldiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Isophorondiiso-

cyanat, 1,3- oder 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)cyclohexan, 2,4-, und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, m- oder p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyldiisocyanat, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat und Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan.

Bei den Alkoholen A, von denen sich der Rest R^3 ableitet, handelt es sich z. B. um Ester aus α, β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (im Folgenden kurz "(Meth)Acrylsäure"), Crotonsäure, Acrylamidglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinyllessigsäure und Polyolen mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen und wenigstens 2 Hydroxylgruppen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Erythrit und Sorbit, sofern der Ester wenigstens eine, gegenüber Isocyanat reaktive OH-Gruppe aufweist. Weiterhin können sich die Reste R^3 auch von den Amidinen der (Meth)-Acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol und den Vinylethern der vorgenannten Polyole ableiten, sofern sie noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 als Reaktivkomponenten geeignet.

Bevorzugt leiten sich die Reste R^3 von Alkoholen wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und -di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und -di(meth)acrylat, Pentaerythritdi- und -tri(meth)acrylat ab. Besonders bevorzugt ist der Alkohol A ausgewählt aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat. Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 5-Hydroxy-3-oxopentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxy-

thylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

Insbesondere umfasst die Komponente a) wenigstens eine Verbindung
 5 Va) und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes aliphatisches oder araliphatisches Polyisocyanat. Bevorzugte weitere Polyisocyanate sind Polyisocyanate mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5, besonders bevorzugt 2 bis 3,5. Bevorzugt werden aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische Diisocyanate ein-
 10 gesetzt. Dazu zählen z. B. Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Di(isocyanatocyclohexyl)methan, Tetramethylxylyldiisocyanat und Mischungen davon. Bevor-
 15 zugt sind Polyisocyanate, die neben zwei oder mehreren Isocyanatgruppen noch eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Urethan-, Harnstoff-, Biureth-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Uretidion- und Isocyanuratgruppen aufweisen. Bevorzugt werden als weitere Polyisocyanate Isophorondiisocyanat, 1,3- und
 20 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, deren Isocyanurate, Biurete und Allophanate und Mischungen davon eingesetzt.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate als Ausgangsstoffe für die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Polyurethandispersio-
 25 nen sind Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate des Hexamethyldiisocyanats oder des Isophorondiisocyanats mit den C=C-Gruppierungen enthaltenden Hydroxylverbindungen b), wie sie in der DE-A-198 60 041 beschrieben sind und ganz besonders die entsprechenden Umsetzungsprodukte der Polyisocyanate mit den Hydro-
 30 xyalkyl(meth)acrylaten.

Komponente b)

Die Verbindungen der Komponente b) weisen allgemein eine radika-
 35 lische polymerisierbare C=C-Doppelbindung sowie mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe auf. Bevorzugte Verbindungen der Komponenten b) sind z. B. die Monoester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydriden. Als α,β -ethy-
 40 lenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Anhydride können z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Crotonsäure, Itaconsäure, etc. eingesetzt werden. Bevorzugt werden Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt. Geeignete Alkohole sind z. B. Diöle wie Glykole, be-
 45 vorzugt Glykole mit 2 bis zu 25 Kohlenstoffatomen, wie z. B. 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol,

Diethylenglykol, etc. Geeignete Triole und Polyole weisen z. B. 3 bis 25, bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Dazu zählen z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbit etc. Vorzugsweise sind die Verbindungen der Komponente b)

5 ausgewählt unter 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhexylacrylat, 3-Hydroxy-2-ethylhe-
10 xylmethacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat und Mischungen davon. Gewünschtenfalls können diese Verbindungen auch noch durch Umsetzung mit einem geeigneten Kettenverlängerer, wie z. B. einem mehrfunktionellen Isocyanat oder einer mehrfunktionellen Carbonsäure, kettenverlängert sein.

15

Geeignete Verbindungen b) sind weiterhin die Ester und Amide von Aminoalkoholen mit den zuvor genannten α, β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren, Hydroxyalkylvinylether wie Hydroxybutylvinylether etc.

20

Als Verbindungen b) mit mindestens einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe sowie mindestens einer in Gegenwart eines Photoinitiators mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung kommen vor allem Methacrylsäuremonoester und Acrylsäuremonoester
25 von aliphatischen Diolen sowie Methacrylamide und Acrylsäureamide von Aminoalkoholen in Frage, ferner Hydroxyalkylvinylether wie Hydroxybutylvinylether in Frage, von denen Hydroxyalkylacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest wie 2-Hydroxyethylacrylat bevorzugt sind, bei denen die benachbarte Carbonyl- oder Ether-
30 gruppe zur Aktivierung der C=C-Doppelbindung beiträgt.

Komponente c)

Bei der Polyurethanherstellung werden mit Vorteil weitere aliphatische Verbindungen c) mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierenden Hydroxyl-, Mercapto- und/oder Aminogruppen mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol mitverwendet. Hierfür kommen insbesondere hydrolysestabile kurzkettige Diole in Frage wie Dihydroxymethylcyclohexan, Bis(hydroxycyclohexyl)propan, Tetrame-
40 thylcyclobutandiol, Cyclooctandiol oder Norbornandiol. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffdiole mit einer C-Zahl von 6 bis 20 mitverwendet, wie Hexandiol, Octandiol, Decandiol oder Dodecandiol.

Eine Mitverwendung von mehrfunktionellen Alkoholen, Aminoalkoholen oder Thioalkoholen kann aber auch zur Einführung von mit Isocyanaten reagierenden funktionellen Gruppen vor der Endaushärtung dienen, wenn dabei die Stöchiometrie so gewählt wird, dass bei

Reaktionen vor der Endaushärtung statistisch nur wenige der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen reagieren. Zur Beschleunigung der Reaktion der Polyisocyanate können die üblichen Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)octan mit verwendet werden. Bei der Herstellung von Allophanaten der Polyisocyanate mit den ungesättigten Alkoholen bei Temperaturen von 20 bis 280 °C ist die Gegenwart von die Allophanatbildung fördernden Katalysatoren vorteilhaft, wie von Zinkorganischen Verbindungen oder Tetraalkylammoniumverbindungen. Bezüglich der Herstellung der Allophanate sei erneut auf die Ausführungen in der DE-A-198 60 041 verwiesen.

Komponente d)

Als Verbindungen d) mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe kommen insbesondere aliphatische Monomercapto-, Monohydroxy- und Monoamino- und Iminocarbonsäuren und entsprechende Sulfonsäuren in Frage wie Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure), Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Hydroxyessigsäure, Hydroxypivalinsäure, Dimethylolpropionsäure, Hydroxydecansäure, Hydroxydodecansäure, 12-Hydroxystearinsäure, Hydroxyethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminopropansulfonsäure, Glycin (Aminoessigsäure) oder Iminodiessigsäure.

Komponente e)

Als basische Verbindungen e) für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen kommen anorganische und organische Basen wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate sowie Ammoniak oder primäre, sekundäre oder tert. Amine in Betracht. Bevorzugt ist die Neutralisation oder Teilneutralisation mit Aminen wie mit Ethanolamin oder Diethanolamin und insbesondere mit tert. Aminen, wie Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diethylethanolamin. Die Mengen an eingeführten chemisch gebundenen Säuregruppen und das Ausmaß der Neutralisation der Säuregruppen (das meist bei 40 bis 100 % der Äquivalenzbasis beträgt) soll hinreichend sein, um eine Dispergierung der Polyurethane in einem wässrigen Medium sicherzustellen, was dem Fachmann geläufig ist.

Komponente f)

Als Blockierungsmittel für Isocyanatgruppen (f1) sind Verbindungen geeignet, die die Isocyanatgruppen in blockierte (verkappte) Isocyanatgruppierungen umwandeln, die dann unterhalb ihrer De-

blockierungstemperatur nicht die üblichen Reaktionen einer freien Isocyanatgruppe zeigen. Beim Erhitzen der blockierten Isocyanatgruppen auf eine Temperatur, die mindestens der Deblockierungstemperatur entspricht, welche für die Zwecke dieser Erfindung im Bereich von 70 bis 160 °C liegen soll, werden die Isocyanatgruppen wieder freigesetzt und sind für übliche Isocyanatreaktionen, z. B. für Reaktionen mit funktionellen Gruppen wie z. B. Hydroxyl-, Mercapto- oder Aminogruppen zugänglich. Verbindungen, die Isocyanatgruppen blockieren (verkappen oder schützen), sind in der Literatur vielfach beschrieben (vgl. z. B. Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3(1975) 73-99 sowie 9(1981) 3-28 oder Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd. XIV/2, S. 61 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963). Als Blockierungsmittel von Isocyanatgruppen (f1) seien genannt Phenole, Caprolactam, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, 1,2,4-Triazole, Diketopiperazine, Malonsäureester und Oxime. Bevorzugt sind Oxime wie 2-Butanonoxim, 3,5-Dimethylpyrazol und 1,2,4-Triazole. Anstelle einer Blockierung von Isocyanatgruppen im gleichen Molekül mit dem Blockierungsmittel, was bevorzugt ist, kann aber auch eine niedermolekulare Verbindung, die blockierte Isocyanatgruppen enthält (f2), dem Polyurethan zugemischt werden, die dann beim Härten unter Erhitzen auf mindestens die Deblockierungstemperatur reaktive Isocyanatgruppen freisetzt und für die Härtung bzw. Vernetzungsreaktion zur Verfügung stellt. Es ist auch möglich, Gemische von Isocyanat-Blockierungsmitteln mit unterschiedlichen Deblockierungstemperaturen im vorgenannten Bereich zu verwenden.

Komponente g)

Schließlich können von den Verbindungen b) bis f) verschiedene Verbindungen g) mit nur einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe mitverwendet werden, z. B. zur Modifizierung der Polyurethaneigenschaften bzw. zur Herabsetzung der Zahl reaktiver freier Isocyanatgruppen.

35

Zur Modifikation der erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen können ihnen in üblicher Art Reaktivverdünner zugesetzt werden, wie sie in P.K.T. Oldring (Herausgeber), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol. II, Chapter III: Reactive Diluents for UV & EB Curable Formulations, Wiley and SITA Technology, London 1997 beschrieben sind. Die Reaktivverdünner sollen nach einer ersten Ausführungsform keine Hydroxylgruppen enthalten. Bevorzugte Reaktivverdünner sind Ester der Acrylsäure, die sich von Diolen oder Polyolen ableiten, bevorzugt aliphatischen mehrwertigen Polyalkoholen und Alkoxylierungsprodukten derselben. Beispiele von sehr geeigneten Reaktivverdünnern, die auch zu einer weiteren Erhöhung der Härte der mit

den Polyurethandispersionen hergestellten Beschichtungen dienen können, sind z. B. Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat oder Pentaerythrittetra(meth)acrylat. Bevorzugt sind weiterhin Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Octandioldiacrylat, Octandioldimethacrylat, Nonandioldiacrylat, Nonandioldimethacrylat, Decandioldiacrylat, Decandioldimethacrylat. Geeignet sind weiterhin die Ester alicyclischer Diole, wie Cyclohexandioldi(meth)acrylat und Bis(hydroxymethylethyl)cyclohexandi(meth)acrylat. Weitere geeignete Reaktivverdünner sind

10 Trimethylolpropanmonoformalacrylat, Glycerinformalacrylat, 4-Tetrahydropyranylacrylat, 2-Tetrahydropyranylmethacrylat und Tetrahydrofurfurylacrylat.

Nach einer weiteren Ausführungsform weisen die Reaktivverdünner

15 wenigstens zwei funktionelle Gruppen auf, die ausgewählt sind unter radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen. Dazu zählen zum einen von der Komponente c) verschiedene polymere Polyole. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n dieser Polymere in einem

20 Bereich von etwa 1000 bis 100000, besonders bevorzugt 2000 bis 10000. Die OH-Zahlen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 40 bis 200 mg KOH/g Polymer. Bevorzugte Polymere sind z. B. Copolymerisate, die wenigstens einen der zuvor genannten Monoester zwei- oder mehrwertiger Alkohole mit wenigstens einer α, β -

25 ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäure und wenigstens ein weiteres Comonomer, vorzugsweise ausgewählt unter Vinylaromaten, wie z. B. Styrol, Estern der zuvor genannten α, β -ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Monoalkoholen, Vinylestern von bis zu 20 Kohlenstoffatomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit

30 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen, etc. und Mischungen davon einpolymerisiert enthalten. Dazu zählen weiterhin (teil)hydrolysierte Vinylester-Polymere, bevorzugt Polyvinylacetate. Dazu zählen weiterhin Polyesterole auf Basis von aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder

35 aromatischen Di-, Tri- und/oder Polycarbonsäuren mit Di-, Tri- und/oder Polyolen sowie Polyesterole auf Lacton-Basis. Dazu zählen weiterhin Polyetherole, die durch Polymerisation von cyclischen Ethern oder durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit einem

40 Startermolekül erhältlich sind, sowie durch Umsetzung von Polyetherolen mit Ammoniak erhältliche α, ω -Diaminopolyether. Dazu zählen weiterhin auch übliche, dem Fachmann bekannte Polycarbonate mit endständigen Hydroxylgruppen, die z. B. durch Umsetzung der zuvor genannten Diole mit Phosgen oder Kohlensäurediestern

45 erhältlich sind.

Geeignete Reaktivverdünner, die wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung und wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen, sind die noch freie Hydroxylgruppen aufweisenden Ester und Polyester der zuvor genannten α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit Diolen oder Polyolen. Dazu zählen z. B. Pentaerythritdiacrylat, Dipentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythrittriäcrylat, etc. Geeignet sind weiterhin die noch freie Hydroxylgruppen aufweisenden Ester alkoxilierter Polyole mit α,β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren, wie z. B. die Acrylate oder Methacrylate von alkoxiliertem Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können aus den beschriebenen Einzelkomponenten und vorstehenden Angaben nach dem Fachmann üblichen Verfahren hergestellt werden, wobei bekannte lackübliche Zusatzstoffe, wie Verlaufsmittel, Entschäumer, UV-Absorber, Farbstoffe, Pigmente und/ oder Füllstoffe mitverwendet werden können.

20

Der Gehalt des Polyurethans in den wässrigen Dispersionen kann insbesondere zwischen 5 und 70 und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-% liegen, wobei der Feststoffgehalt gravimetrisch bestimmt wird.

25

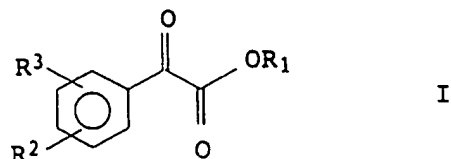
Vor der Härtung der Polyurethandispersionen mit UV-Strahlung ist es zweckmäßig, ihnen in einer Menge von 0,01 bis zu 10 und bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Trockengehalt der Dispersion, Photoinitiatoren zuzusetzen, wie sie in der Patentanmeldung DE-A-198 60 041 angegeben sind.

Hierzu zählen z. B. Benzophenon und Benzophenonderivate, wie 4-Phenylbenzophenon und 4-Chlorbenzophenon, Michlers Keton, Acetophenonderivate, wie 1-Benzoylcyclohexan-1-ol, 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Benzoin und Benzoinether, wie Methyl-, Ethyl- und Butylbenzoinether, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, Anthrachinon und seine Derivate, wie Methylanthrachinon und tert.-Butylanthrachinon, Acylphosphinoxide, wie 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat, Methyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat und Bisacylphosphinoxide.

45

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen wenigstens einen Photoinitiator, der ausgewählt ist unter Phenylglyoxalsäure und den Estern und Salzen davon. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



10

R^1 steht für ein H-Atom oder eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe. Bevorzugt steht R^1 für eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-.

15

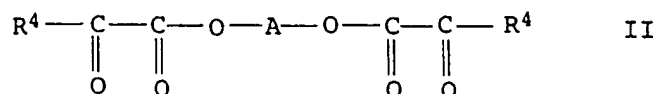
R^2 und R^3 stehen unabhängig voneinander für ein H-Atom, eine C_1 - C_{18} -Alkylgruppe oder eine C_1 - C_{18} -Alkoxygruppe.

Bevorzugt stehen R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein H-Atom.

20

Der Phenylring ist, soweit zumindest einen der beiden Reste R^2 und R^3 kein H-Atom ist, vorzugsweise in para-Stellung (4-Position) zur Carbonylgruppe substituiert.

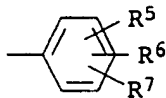
25 Besonders bevorzugt sind weiterhin Phenylglyoxalsäureester der Formel II



30

worin die beiden Reste R^4 unabhängig voneinander für einen Rest der Formel

35

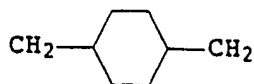


40 stehen,

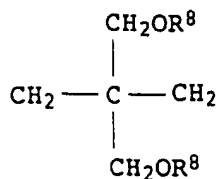
R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für H, C_1 - C_6 -Alkyl, das gegebenenfalls durch OH, OC_1 - C_6 -Alkyl oder $OCOC_1$ - C_6 -Alkyl substituiert ist, oder für OH oder OC_1 - C_6 -Alkyl stehen;

45 A für C_2 - C_6 -Alkylen oder einen Rest der Formeln

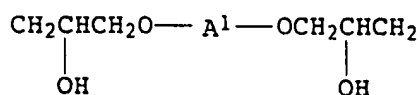
13



5



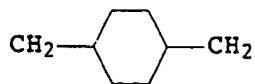
10



15

steht,
die Reste R^8 unabhängig voneinander für H oder COCOR^4 stehen und
 A^1 für C_2 - C_6 -Alkylen oder

20



steht.

25

Derartige Verbindungen sind in der DE-A-198 26 712 und der deutschen Patentanmeldung P-199 13 353.0 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Vorzugsweise eignen sich die zuvor beschriebenen Photoinitiatoren auf Basis von Phenylglykoxalsäurederivaten für Außenanwendungen, da sie nicht oder wenig vergilben.

30

Nach einer geeigneten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Dispersionen zusätzlich wenigstens einen thermischen Initiator. Bevorzugte thermische Initiatoren sind solche, die eine Halbwertszeit bei 60 °C von mindestens einer Stunde, bevorzugt mindestens 2 Stunden, aufweisen. Die Halbwertszeit eines thermischen Initiators, ist die Zeit, nachdem die Ausgangsmenge des Initiators zur Hälfte in freie Radikale zerfallen ist. Diese Initiatoren ermöglichen im Allgemeinen eine Filmbildung auf einem mit einer erfindungsgemäßen Dispersion beschichteten Substrat nach üblichen Methoden, wie z. B. Ablüften unter Erwärmung, wobei im Wesentlichen noch keine thermische Initiierung und Aushärtung stattfindet.

45

Bevorzugt wird die thermische Initiator-Komponente in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis g) eingesetzt.

5 Geeignete thermische Initiatoren sind im Allgemeinen sämtliche unter den Härtingsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen, wie z. B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen, hochsubstituierte z. B. hexasubstituierte Ethane, Amin-N-oxide, Redoxkatalysatoren etc. Bevorzugt
10 werden wasserlösliche Initiatoren eingesetzt. Geeignete thermische Initiatoren sind z. B. Triphenylmethylazobenzol, Benzoylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxi, Benzpinakol und dessen Derivate.

15

Weiterhin umfasst die thermische Initiator-Komponente bevorzugt wenigstens einen thermischen Initiator mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, wobei der Initiator auch nach Umsetzung mit einer Isocyanatgruppen-haltigen Verbindung befähigt ist, thermisch Radikale freizusetzen. Dazu zählen
20 z. B. Initiatoren, die wenigstens eine Hydroxylgruppe aufweisen, über die sie in das Polymer eingebaut werden können.

Bevorzugt sind hexasubstituierte Ethane, insbesondere Benzpinakol
25 und die Derivate davon, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxi (TEMPOL).

30 Bevorzugt sind Dispersionen, wobei die Isocyanatgruppen der Verbindungen der Komponente a) zu

- 0 bis 70 Mol-%, bevorzugt 20 bis 60 Mol-%, mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung
35 der Komponente c),

- 2 bis 10 Mol-%, bevorzugt 4 bis 8 Mol-%, mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen wenigstens einer Verbindung der Komponente d),

40

umgesetzt sind. Der Rest der Isocyanatgruppen ad 100 Mol-% besteht im Wesentlichen aus blockierten Isocyanatgruppen. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis von blockierten NCO-Äquivalenten zu freien gegenüber NCO reaktiven Gruppen etwa 2:1 bis 1:2, insbesondere
45 etwa 1:1.

In der DE-A-198 60 041 ist auch die Durchführung der Beschichtung der Substrate, die Durchführung der UV-Härtung, die vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre, sowie die Durchführung der thermischen Härtung beschrieben, bei der sich ein Zusatz von Peroxid als vorteilhaft gezeigt hat. Die in der deutschen Patentanmeldung DE-A-198 60 041 angegebenen Verfahren zur Beschichtung gelten sinngemäß auch für Beschichtungen mit den erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen.

Die Beschichtung der Substrate erfolgt dabei in der Regel nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine erfindungsgemäße Dispersion auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Dispersionen entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen oder Gießen erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m² und vorzugsweise 10 bis 200 g/m².

20

Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme erfolgt im Allgemeinen durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung und thermisch. Dabei ist die Reihenfolge der Härtungsschritte beliebig.

Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine Strahlungshärtung erfolgen.

Die Strahlungshärtung erfolgt vorzugsweise durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht der Wellenlänge 250 bis 600 nm oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm².

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluss von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden. Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Des Weiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststofffolien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser.

In einem bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung kontinuierlich, indem man das mit der erfindungsgemäßen Zubereitung behandelte Substrat mit konstanter Geschwindigkeit an einer Strahlungsquelle vorbeiführt. Hierfür ist es erforderlich, dass die
 5 Aushärtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausreichend hoch ist.

Diesen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der Härtung kann man sich insbesondere dann zu Nutze machen, wenn sich an die Beschichtung des Gegenstandes noch ein Verarbeitungsschritt anschließt, bei dem die Filmoberfläche in direkten Kontakt mit einem anderen Gegenstand tritt oder mechanisch bearbeitet wird.
 10

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt darin, dass man die beschichteten Gegenstände unmittelbar im Anschluss an die Strahlungshärtung weiterverarbeiten kann, weil die Oberfläche nicht mehr klebt. Andererseits ist der vorgehärtete Film noch so flexibel und dehnbar, dass der Gegenstand noch verformt werden kann, ohne dass der Film dabei abplatzt oder reißt.
 15

Selbst wenn keine Verformung des Gegenstandes vorgesehen ist, kann sich das sogenannte Dual-Cure-Verfahren vorteilhaft erweisen, denn die mit dem vorgehärteten Film versehenen Gegenstände können besonders einfach transportiert und gelagert werden, z. B. in Stapeln. Darüber hinaus bietet das Dual-Cure-Verfahren den Vorteil, dass die Beschichtungsmassen in Dunkelbereichen (Bereiche, die für die Strahlung nicht zugänglich sind) chemisch nachhärten können und somit noch ausreichende Materialeigenschaften unabhängig von der Bestrahlung erreicht werden. Des Weiteren härten Spritznebelniederschläge kleb- und emissionsfrei aus.
 20
 25
 30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Dispersion, wie zuvor beschrieben, zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Holz, Papier, Keramik, Glas, Kunststoff, Textil, Leder, Vlies oder mineralischen Baustoffen.
 35

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen als oder in Außenbeschichtungen, bevorzugt von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen.
 40

Die erfindungsgemäßen Polyurethandispersionen eignen sich mit besonderem Vorteil zur Beschichtung von Substraten, die sich bei Temperaturen bis 160 °C beschichten lassen, insbesondere von metallischen Substraten wie Eisen oder Aluminium. Besondere Vor-
 45

teile zeigen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bei der Verwendung als Automobilklarlacke.

Die erfindungsgemäß hergestellten wässrigen Polyurethandispersio-
5 nen zeigen gegenüber bekannten ähnlichen Produkten eine hohe Kratzfestigkeit bei gleichzeitig guter Chemikalienfestigkeit, eine gute Witterungsstabilität und gute mechanische Eigenschaften sowie gute Lackeigenschaften in den nicht belichteten Bereichen.

10 Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, aber nicht beschränken.

Beispiele

15 Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich angegebene Teile und Prozente auf das Gewicht.

Die angegebenen Kontaktwinkel wurden über den Kontaktwinkel eines Wassertropfens bestimmt, wie in Adamson, Physical Chemistry of
20 Surfaces, Chapter X, 5. Auflage, Wiley Verlag, New York, beschrieben.

Die Härte der Beschichtung wurde als Bleistifthärte ermittelt, wie es in Organic Coatings, Science and Technology, Vol. 2,
25 S. 128, Wiley Verlag, New York 1994, beschrieben ist. Der Glanzverlust wurde wie in Beispiel 2d) angegeben bestimmt.

Die angegebenen Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie (Polystyrolstandard, Elutionsmittel: Tetrahydro-
30 furan, UV-Detektion) bestimmt.

Beispiel 1

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit ver-
35 kapten Isocyanatgruppen

1a) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 455 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 377
40 Teile 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 2,3 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 1,2 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt, 0,5 Teile Dibutylzinndilaurat und 1500 Teile des Isocyanurats von Hexamethylen-1,6-diisocyanat zugegeben und 5 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wurde mit 500 Teilen Aceton verdünnt.

1b) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

150 Teilen der hergestellten Lösung wurden 1,4 Teile Thioglykolsäure, 1,6 Teile Butanon-2-oxim und 1,8 Teile Triethylamin zugesetzt. Der Ansatz wurde 8 Stunden bei 40 °C gehalten. Danach wurde er in Wasser dispergiert und das Aceton abdestilliert.

1c) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

- 10 Die hergestellte wässrige Dispersion wurde mit 4 % eines Gemischs von gleichen Teilen an Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon als Photoinitiator versetzt und in Schichtdicken von ca. 40 µm auf verschiedene Substrate aufgetragen. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur abgelüftet, danach 15 Minuten bei 60 °C
- 15 getempert und auf einem Transportband bei 10 m/Minute mit zwei UV-Lampen (80 W/cm) bestrahlt. Der Kontaktwinkel war 62°. Danach wurde eine Lackschicht noch 15 Minuten bei 150 °C getempert. Ergebnis: Kontaktwinkel 74°; Bleistifthärte: 2 H. Dies zeigt, dass Hydrophilie und Härte durch die zusätzliche thermische Behandlung
- 20 verbessert werden können. Die belichteten und getemperten Lackschichten zeigten im Xenon-Test nach DIN 53387 (Gerät: Xenotest 1200 der Fa. Heraeus, Hanau) nach 1000 Stunden keinen Glanzabfall und keine Vergilbung.

25 Vergleichsversuch 1

- Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden beim Herstellen der Polyurethandispersion statt 1,6 Teile Butanon-2-oxim 1,2 Teile Methanol zugesetzt. Nach dem Bestrahlen mit UV-Lampen
- 30 betrug der Kontaktwinkel 62°, nach dem nachfolgenden 15 Minuten Tempern bei 150 °C 71° und die Bleistifthärte 1H.

Beispiel 2

- 35 Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit überschüssigen OH-Gruppen und separater Zumischung von verkappten Isocyanaten

- 2a) Herstellen eines Allophanats aus Hexamethylen-diisocyanat und
- 40 2-Hydroxyethylacrylat:

- Die Herstellung erfolgte gemäß DE-A-198 60 041, Experim. Teil 1.1, Produkt Nr. 6. Hexamethylen-diisocyanat wurde unter Stickstoffbedeckung mit 40 mol% (bezogen auf das Isocyanat) 2-Hydroxyethylacrylat vermischt und auf 80 °C erwärmt. Nach Zugabe
- 45 von 200 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat wurde die Tempe-

ratur langsam auf 120 °C erhöht und bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Bei einem Isocyanatgehalt der Mischung von 13,5 Gew.-% wurde die Reaktion durch Zugabe von 250 Gew.-ppm Di(2-Ethylhexyl)phosphat (bezogen auf Diisocyanat) gestoppt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Dünnschichtverdampfer bei 135 °C und 2,5 mbar von nicht-umgesetztem Hexamethylendiisocyanat befreit. Das Produkt hatte nach der Destillation einen NCO-Gehalt von 13,5 Gew.-% und eine Viskosität von 810 mPas bei 23 °C.

10 2b) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 26 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Dann wurden 0,02 Teile Dibutylzinndilaurat und 152 Teile des wie vorstehend angegeben hergestellten Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylats zugegeben und die resultierende Mischung 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

2c) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

20

Nach Zugabe von 2,6 Teilen Thioglykolsäure wurde weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Die Mischung wurde mit 100 Teilen Aceton verdünnt und mit 3,5 Teilen Triethylamin und 23 Teilen Diethanolamin versetzt. Danach wurden 50 Teile einer 70 %igen Lösung des Umsetzungsproduktes von Dimethylpyrazol mit dem Isocyanurat von Isophorondiisocyanat in Methylethylketon eing gerührt und 200 Teile Wasser innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Es resultierte eine stabile Dispersion mit einer Teilchengröße von 320 nm.

30

2d) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

Die gemäß 2c) hergestellte Dispersion wurde mit 3 Gew.-% des in 1c) angegebenen Photoinitiatorgemischs vermischt und damit wurden 35 auf verschiedenen Substraten Lackfilme in einer Dicke von ca. 40 µm hergestellt. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur gelüftet und anschließend 15 Minuten bei 60 °C getempert. Danach wurden Proben der Filme in den Versuchen A1, A2 und A3 unterschiedlich gehärtet und zwar

40

Versuch A1: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm);

Versuch A2: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet;

45

Versuch A3: Strahlenhärtung wie A1, danach Härtung wie A2.

Nach den Härtungen A1 bis A3 waren alle Filme physikalisch trocken und durchgehärtet (Fingernageltest).

Die Beurteilung der Kratzfestigkeit erfolgte in einem Scheuer-
5 test, bei dem mit einem Scotch Brite Gewebe unter einem Gewicht von 750 g 50 Doppelhübe ausgeführt wurden. Der Verkratzungsgrad wurde über die Bestimmung des Glanzabfalls (vor und nach entsprechender Beanspruchung) bestimmt.

10 Im Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) ergab sich bei den Versuchen A1 bis A3 ein Glanzverlust von: A1:16; A2:35; A3:12.

Beispiel 3

15 Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in verschiedenen Molekülen

3a) Herstellung des Präpolymeren:

20 In einem Rührkessel wurden 26 Teile 2-Hydroxyethylacrylat, 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. 0,02 Teile Dibutylzinndilaurat und 152 Teile eines Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat (hergestellt gemäß Beispiel 2a) wurden zuge-
25 mischt und das Gemisch 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

3b) Herstellen der Polyurethandispersion:

Es wurden 2,6 Teile Thioglykolsäure zugemischt, das Reaktionsge-
30 misch weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Danach wurde der Ansatz mit 100 Teilen Aceton verdünnt, 3,5 Teile Triethylamin und 23 Teile Diethanolamin zugegeben und 50 Teile einer 70 %igen Lösung des Umsetzungsproduktes von Dimethylpyrazol mit dem Isocyanurat des Isophorondiisocyanats in Methylethylketon
35 eingerührt und 200 Teile Wasser innerhalb von 15 Minuten zuge-
tropft. Es entstand eine stabile Dispersion mit einer Teilchengröße von 320 nm.

3c) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

40

In die Polyurethandispersion wurden 3 Gew.-% des in Beispiel 1c) genannten Photoinitiatorgemischs eingemischt und mit der Mischung wurden Lackfilme einer Schichtdicke von ca. 40 µm auf verschiedene Substrate aufgebracht. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtempe-
45 ratur gelüftet und danach 15 Minuten lang bei 60 °C getempert. Danach wurden Proben der getemperten Filme wie folgt gehärtet:

Versuch A4: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm);

Versuch A5: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet.

5

Nach den Härtungen A4 und A5 waren die Filme physikalisch trocken und durchgehärtet (Fingernageltest). Im wie in Beispiel 2d) ausgeführten Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) ergab sich beim Versuch A4 ein Glanzverlust von 16 und beim Versuch A5 ein Glanzverlust von 35.

Beispiel 4

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersion mit verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in einem Molekül

4a) Herstellen des Präpolymeren:

In einem Rührkessel wurden 100 Teile eines gemäß Beispiel 2a) hergestellten Allophanats aus Hexamethylendiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat, 0,13 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether vorgelegt. Nach Zumischen von 0,02 Teilen Dibutylzinndilaurat und 17,5 Teilen 3,5-Dimethylpyrazol wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 70 °C gerührt.

25

4b) Herstellen der Polyurethandispersion:

Dem erhaltenen Reaktionsgemisch wurden 3,3 Teile Thioglykolsäure zugemischt, dieses dann weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt und abgekühlt. Der NCO-Gehalt betrug 3%. Nach Zumischen von 9,6 Teilen Diethanolamin und 4,4 Teilen Triethylamin wurde in Wasser dispergiert.

4c) Herstellen und Testen von Lackfilmen:

35

Die gemäß 4b) hergestellte Dispersion wurde mit 3 Gew.-% des in 1c) angegebenen Photoinitiatorgemischs vermischt und damit wurden auf schwarz eingefärbten Glasplatten Filme mit einer Schichtdicke von ca. 40 µm hergestellt, die alle über Nacht bei Raumtemperatur gelüftet und danach 15 Minuten lang bei 60 °C getempert wurden. Die Filmproben wurden dann in den Versuchen A6 bis A9 wie folgt gehärtet:

45

Versuch A6: Strahlenhärtung auf einem Transportband 10 m/Min.;

Versuch A7: Im Trockenofen 30 Min. bei 150 °C gehärtet;

Versuch A8: Nach Härtung wie in A7 Strahlenhärtung wie A6;

Versuch A9: Nach Zumischung von 3 Gew.-% von tert.-Butylbenzoat Härtung wie in A7.

5

An den nach der Härtung erhaltenen physikalisch trockenen Filmen hatten diese die folgenden Bleistifthärten: A6: <6B; A7: <6B; A8: 3B; A9: 4B. Es zeigte sich, dass durch Zumischen von Peroxiden zur Dispersion vor deren Härtung die Härte der resultierenden gehärteten Filme noch erhöht werden kann. Zur Beurteilung der Kratzfestigkeit wurde wie in Beispiel 2d) angegeben im Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) der Glanzverlust bei den Versuchen A6 bis A9 resultierenden Filmen mit folgenden Ergebnissen ermittelt: A6: 47; A7: 16; A8: 29; A9: 27.

15

Beispiel 5

Herstellen einer Dual-Cure-Polyurethanacrylatdispersionen mit verkappten Isocyanaten und OH-Gruppen in einem Molekül unter Zusatz von Reaktivverdünner

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurden der Dispersion vor ihrer Verarbeitung zu Filmen auf schwarz eingefärbten Glasplatten neben 3 Gew.-% der in Beispiel 1c) angegebenen Initiatormischung noch 43 Gew.-% Trimethylolpropantriacyrylat als Reaktivverdünner zugemischt. Die resultierenden ca. 40 µm dicken Filme wurden nach dem Ablüften über Nacht und dem anschließenden 15-minütigem Tempern bei 60 °C wie folgt gehärtet:

30 Versuch A10: im Trockenofen 30 Min. 140 °C, danach Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm) an Luft;

Versuch A11: im Trockenofen 30 Min. 140 °C, danach Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm) unter Stickstoff;

Versuch A12: Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80 W/cm) an Luft, danach im Trockenofen 30 Min. 140 °C;

40 Versuch A13: Strahlenhärtung auf Transportband 10 m/Min. mit 2 UV-Lampen (80W/cm) unter Stickstoff, danach im Trockenofen 30 Min. 140 °C.

Zur Beurteilung der Kratzfestigkeit wurde wie in Beispiel 2d) angegeben im Scotch Brite-Test (50 Doppelhübe) der Glanzverlust bei den bei den Versuchen A10 bis A13 resultierenden Filmen mit folgenden Ergebnissen ermittelt:

5

A10: 94; A11: 8; A12: 34; A13: 13. Ein Zusatz von Reaktivverdünner und eine Härtung unter Stickstoff tragen danach zu einer Erhöhung der Kratzfestigkeit bei. Die Chemikalienstabilität des Versuchs A13 wurde über die Temperatur bestimmt, ab der eine

10 Schädigung der Oberfläche eintrat:

Die Werte Wasser >75 °C, Schwefelsäure 49 °C, Baumharz >75 °C und Keratin 60 °C belegen gute Beständigkeiten. Die Flexibilität gemäß Erichsen (DIN 53156) beträgt 4,5 mm.

15

Beispiel 6

Dual-Cure-Polyurethandispersionen mit einer Mischung von Isocyanaten

20

6a) Herstellen eines Allophanats aus Hexamethyldiisocyanat und 2-Hydroxyethylacrylat:

Hexamethyldiisocyanat wurde unter Stickstoffbedeckung mit

25 40 mol% (bezogen auf das Isocyanat) 2-Hydroxyethylacrylat vermischt und auf 80 °C erwärmt. Nach Zugabe von 200 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat wurde die Temperatur langsam auf 120 °C erhöht und bei dieser Reaktionstemperatur gehalten. Bei einem Isocyanatgehalt der Mischung von 13,5 Gew.-% wurde die Reaktion

30 durch Zugabe von 250 Gew.-ppm Di(2-ethylhexyl)phosphat (bezogen auf Diisocyanat) gestoppt. Das Reaktionsgemisch wurde dann im Dünnschichtverdampfer bei 135 °C und 2,5 mbar von nicht-umgesetztem Hexamethyldiisocyanat befreit. Das Produkt hatte nach der

35 Destillation einen NCO-Gehalt von 13,5 Gew.-% und eine Viskosität von 810 mPas bei 23°C.

6b) Herstellen der wässrigen Polyurethandispersion:

40 In einem Rührkessel wurden 80 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 20 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890, Fa. Hüls), 12,4 Teile Decandiol, 0,13 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Dann wurden 9,9 Teile

45 Hydroxyethylacrylat zugegeben und die resultierende Mischung 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 Teilen Thioglykolsäure und 1,1 Teilen Methanol wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C

gerührt und der Reaktionsansatz dann abgekühlt. Nach Zugabe von 2,3 Teilen Triethylamin wurde das resultierende Produkt in Wasser dispergiert.

5 Beispiel 7

Polyurethandispersion mit zugesetztem Reaktivverdünner

Es wurde wie in Beispiel 6 verfahren, wobei vor der Dispergierung 10 30 Teile Decandioldiacrylat zugesetzt wurden.

Beispiel 8

Dual-Cure-Polyurethandispersion mit verkappten Isocyanatgruppen
15 und Hydroxylgruppen in verschiedenen Molekülen

In einem Rührkessel wurden 140 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 20 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestamat® T1890, Fa. Hüls), 17 Teile Cyclohexan-1,4-dimethanol,
20 0,2 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und 0,04 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Dann wurden 9,9 Teile Triazol zugegeben und 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 3 Teilen Thioglykolsäure und 4 Teilen Methanol wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C gerührt und der Reakti-
25 onsansatz dann abgekühlt. Dann wurden 3,8 Teile Triethylamin zugegeben, 0,5 Stunden bei 70 °C gerührt, 41,6 Teile Pentaerythrit-triacrylat zugegeben und das resultierende Produkt in Wasser dispergiert.

30 Die Dispersionen der Beispiel 6 - 8 wurden mit 4 Gew.-% einer Photoinitiatormischung aus 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und Benzophenon (Irgacure® 500 der Fa. Ciba) versetzt und in Schichtdicken von ca. 40 µm auf Bleche aufgetragen. Die Filme wurden über Nacht bei Raumtemperatur abgelüftet und anschließend 15 Mi-
35 nuten bei 60 °C getempert. Danach wurden die Filme einer Strahlenhärtung auf einem Transportband mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min mit zwei UV-Lampen (80 W/cm) und einer anschließenden thermischen Härtung von 30 Minuten im Trockenofen bei 150 °C unterzogen. Der Verkratzungsgrad wurde über die Bestimmung des
40 Glanzabfalls (vor und nach entsprechender Beanspruchung) bestimmt. Die Ergebnisse der Kratzbeständigkeitsprüfung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Chemikalienbeständigkeit wurde durch Aufbringen von einer Tropfenreihe der entsprechenden Chemikalien auf dem jeweiligen lackierten Blech und Ausheizen des Blechs auf
45 einem Temperaturgradientenofen bestimmt. In Tabelle 1 sind die Temperaturen angegeben, ab denen eine Lackschädigung auftrat.

Tabelle 1:

	Dispersion aus Bsp.-Nr.	Kratzbeständigkeit (Glanzabfall/%)	Chemikalienbestän- digkeit	
			H ₂ SO ₄ :	°C
5	6	5,2	Baumharz:	42 °C
			Wasser:	61 °C
				65 °C
	7	3,0	H ₂ SO ₄ :	47 °C
10			Baumharz:	55 °C
			Wasser:	66 °C
	8	9,0	H ₂ SO ₄ :	46 °C
			Baumharz:	50 °C
			Wasser:	49 °C

15

Beispiel 9

Dual-Cure-Polyurethandispersion mit einer Mischung von Isocyanaten

20

In einem Rührkessel wurden 90 Teile des Allophanats aus Beispiel 6a), 10 Teile des Isocyanurats von Isophorondiisocyanat (Vestanat® T1890, Fa. Hüls), 12,42 Teile Decandiol, 0,13 Teile 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, 0,1 Teile Hydrochinonmonomethylether und

25 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt. Dann wurden 5,5 Teile 1,2,4-Triazol zugegeben und weitere 3 Stunden bei 70 °C gerührt. Nach Zugabe von 2 Teilen Thioglykolsäure und 5,3 Teilen Trimethylpropan wurde weitere 4 Stunden bei 70 °C gerührt und der Reaktionsansatz dann abgekühlt. Nach Zugabe von 2,3 Teilen Triethyl-

30 amin wurde das resultierende Produkt in Wasser dispergiert. Die anwendungstechnische Beurteilung erfolgte durch Bestimmung der Kratzbeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, wie zuvor bei den Beispielen 6 - 8 beschrieben. Zusätzlich wurde die Härte der Filme nach DIN 50359 sowie deren Vergilbung (farbmetrisch gemäß DIN 6174, 0°-Wert) bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in

35 Tabelle 2 wiedergeben. Zum Vergleich dient die erfindungsgemäße Dispersion aus Beispiel 4.

40

45

Tabelle 2:

	Dispersion aus Bsp.- Nr.	Kratzbe- ständig- keit (Glanzab- fall/%)	Chemikalienbe- ständigkeit	Härte (N/mm ²)	Vergilbung
5	9	2,9	H ₂ SO ₄ : 44 °C Baumharz: 57 °C Wasser: 59 °C	146	3,5
10	4	8,5	H ₂ SO ₄ : <37 °C Baumharz: <37 °C Wasser: <37 °C	139	6,8

15 Wie die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung zeigen, lassen sich die bereits guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dispersion 4 bei Einsatz eines Gemischs von Isocyanaten nochmals verbessern.

20 Beispiel 10 - 12

Es wurde wie in Beispiel 9 verfahren, wobei das Decandiol durch ein anderes kurzkettiges Diol ausgetauscht wurde. Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3:

	Dispersion aus Bsp.-Nr.	Diol	Kratzbeständig- keit (Glanzab- fall/%)	Chemikalienbe- ständigkeit
30	10	Hexandiol	4,4	H ₂ SO ₄ : 48 °C Baumharz: 75 °C Wasser: 75 °C
35	11	HCP ¹⁾	7,4	H ₂ SO ₄ : 43 °C Baumharz: 38 °C Wasser: 43 °C
40	12	CHDM ²⁾	4,3	H ₂ SO ₄ : 42 °C Baumharz: 71 °C Wasser: 61 °C

¹⁾ Bis(hydroxycyclohexyl)-propan

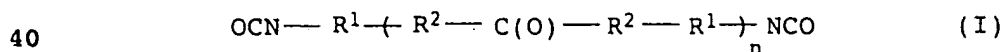
²⁾ Cyclohexandimethylol

Patentansprüche

- 5 1. Mit UV-Strahlung sowie thermisch härtbare wässrige Polyurethandispersionen, im Wesentlichen aufgebaut aus
- a) aliphatischen Polyisocyanaten mit einer NCO-Funktionalität von 2 bis 4,5,
 - 10 b) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe sowie mindestens einer in Gegenwart eines Photoinitiators mit UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindung,
 - 15 c) aliphatische Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reagierenden Hydroxyl-, Mercapto-, primären und/oder sekundären Aminogruppen mit einem Molekulargewicht unter 500 g/mol,
 - 20 d) Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe sowie mindestens einer Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe,
 - 25 e) mindestens einer basischen Verbindung für eine Neutralisation oder Teilneutralisation der Säuregruppen der Verbindungen d),
 - 30 f) einem Isocyanat-Blockierungsmittel (f1), das Isocyanatgruppen in blockierte Isocyanatgruppen mit einer Deblockierungstemperatur im Bereich von 70 bis 160 °C umwandelt, oder Zusatz einer niedermolekularen Verbindung (f2), die blockierte Isocyanatgruppen enthält, sowie
 - 35 g) gegebenenfalls weitere von den Verbindungen b) bis f) verschiedene Verbindungen, die nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe aufweist,
- wobei die mit einem stöchiometrischen Überschuss an NCO
- 40 Gruppen im Verhältnis zu Hydroxylgruppen hergestellten Reaktionsprodukte von a) mit b) und c) mit zur Dispergierbarkeit in wässrigem Medium hinreichenden Mengen an Verbindungen d) und e) umgesetzt und durch Reaktion mit Isocyanat-Blockierungsmitteln (f1) blockierte Isocyanatgruppen in das Molekül
 - 45 eingeführt oder Verbindungen (f2), die blockierte Isocyanat-

gruppen enthalten, zugegeben wurden, und Verbindungen b) als Zusatz enthalten.

2. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Polyurethan mit UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen, Hydroxylgruppen und blockierte Isocyanatgruppen enthalten.
3. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen enthalten.
4. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen mit durch UV-Strahlung polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, über Isocyanat eingebaute aliphatische Kohlenwasserstoffdiole mit einem Molekulargewicht von unter 500 g/mol, freie Hydroxylgruppen sowie Verbindungen mit blockierten Isocyanatgruppen enthalten.
5. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Isocyanurat-, Biuret- oder Allophanat-Gruppen enthaltenden aliphatischen Polyisocyanaten aufgebaut sind.
6. Polyurethandispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) mit zwei freien Isocyanatgruppen, mindestens einer Allophanatgruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung, wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherfunktion gebunden ist, umfasst.
7. Polyurethandispersionen nach Anspruch 6, wobei die Verbindung Va) ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel I

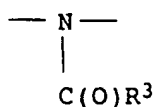


worin

n für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht,

R¹ für eine zweiwertige aliphatische oder alicyclische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine aromatische C₆- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit steht,

5 R² in jeder Wiederholungseinheit einmal für -NH- und einmal für



10

steht, wobei R³ für einen von einem Alkohol A durch Abstraktion des H-Atoms von der alkoholischen Hydroxylgruppe abgeleiteten Rest steht, wobei der Alkohol A zusätzlich wenigstens eine radikalisch polymerisierbare C=C-Doppelbindung aufweist und wobei direkt an die Doppelbindung eine Carbonylgruppe oder ein Sauerstoffatom in Etherbindung gebunden ist.

20 8. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei die Komponente a) wenigstens eine Verbindung Va) und wenigstens ein weiteres, davon verschiedenes Polyisocyanat umfasst.

25 9. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den Allophanaten von Hexamethyldiisocyanat und Hydroxyethylacrylat und/oder Mischungen davon aufgebaut sind.

30

10. Polyurethandispersionen enthaltend durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Isocyanurat-, Biuret- oder Allophanatgruppen enthaltenden aliphatischen Polyisocyanaten als Baustein a), Hydroxyalkyl(meth)acrylaten als Baustein b), aliphatischen Diolen eines Molekulargewichts von unter 500 g/mol als Baustein c) und Monothio- oder Monohydroxycarbonsäuren als Baustein d) aufgebaut sind.

35

40 11. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zugesetzte Aktivverdünner enthalten.

12. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, dass sie zugesetzte übliche Lackzusatzstoffe enthalten.

45

13. Polyurethandispersionen mit durch UV-Strahlung polymerisierbare C=C-Doppelbindungen und Hydroxylgruppen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% ihres Feststoffgehalts einen Photoinitiator enthalten.
14. Polyurethandispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens einen thermischen Initiator enthalten.
15. Polyurethandispersionen nach Anspruch 14, wobei der thermische Initiator eine Halbwertszeit bei 60 °C von mindestens einer Stunde aufweist.
16. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei es sich bei dem thermischen Initiator um wenigstens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe handelt, die auch nach Umsetzung mit einer Isocyanatgruppen-haltigen Verbindung befähigt ist, thermisch Radikale freizusetzen.
17. Polyurethandispersionen nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei der thermische Initiator Benzpinakol oder ein Derivat davon umfasst.
18. Verwendung der Polyurethandispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Beschichtung von Substraten, die sich bei Temperaturen bis zu 160 °C beschichten lassen.
19. Verwendung einer Polyurethandispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Beschichtung von Substraten aus Metall, Holz, Papier, Keramik, Glas, Kunststoff, Textil, Leder, Vlies oder mineralischen Baustoffen.
20. Verwendung einer Polyurethandispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 17 als oder in Außenbeschichtungen, bevorzugt von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen.
21. Verwendung der Polyurethandispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 als Automobilklarlacke.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/67 C08G18/80 C09D175/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 607 820 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 10 June 1988 (1988-06-10) page 2, line 25 -page 7, line 35; claims 1,3-5,7-10; example 1; tables 1,5 ---	1
A	EP 0 098 752 A (RESEM) 18 January 1984 (1984-01-18) page 5, line 5 -page 8, line 7; claims 1-3; examples ---	1
A	EP 0 902 040 A (BASF) 17 March 1999 (1999-03-17) page 2, line 46 -page 4, line 34; claim 1 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	DE 198 60 041 A (BASF) 29 June 2000 (2000-06-29) cited in the application page 2, line 65 -page 5, line 47; claims 1-20; table 1 -----	1

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2607820 A	10-06-1988	BR 8706609 A	19-07-1988
		CA 1332093 A	20-09-1994
		CH 680622 A	30-09-1992
		CN 87107321 A, B	22-06-1988
		DE 3741385 A	09-06-1988
		GB 2199335 A, B	06-07-1988
		HK 60692 A	21-08-1992
		IT 1233418 B	31-03-1992
		KR 9101523 B	15-03-1991
		MX 168832 B	10-06-1993
		NL 8702942 A, B,	01-07-1988
		SG 61192 G	04-09-1992
		US 5102774 A	07-04-1992
		JP 1041185 B	04-09-1989
		JP 1557941 C	16-05-1990
		JP 63156870 A	29-06-1988
		US 5089376 A	18-02-1992
EP 98752 A	18-01-1984	IT 1153000 B	14-01-1987
		DE 3372101 D	23-07-1987
		ES 523741 D	16-03-1985
		ES 8503698 A	16-06-1985
		JP 1933565 C	26-05-1995
		JP 6043476 B	08-06-1994
		JP 59030814 A	18-02-1984
		US 4497932 A	05-02-1985
EP 902040 A	17-03-1999	DE 19739970 A	18-03-1999
		JP 11140146 A	25-05-1999
DE 19860041 A	29-06-2000	WO 0039183 A	06-07-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/67 C08G18/80 C09D175/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 607 820 A (ARMSTRONG WORLD INDUSTRIES) 10. Juni 1988 (1988-06-10) Seite 2, Zeile 25 -Seite 7, Zeile 35; Ansprüche 1,3-5,7-10; Beispiel 1; Tabellen 1,5	1
A	EP 0 098 752 A (RESEM) 18. Januar 1984 (1984-01-18) Seite 5, Zeile 5 -Seite 8, Zeile 7; Ansprüche 1-3; Beispiele	1
A	EP 0 902 040 A (BASF) 17. März 1999 (1999-03-17) Seite 2, Zeile 46 -Seite 4, Zeile 34; Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	DE 198 60 041 A (BASF) 29. Juni 2000 (2000-06-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 65 -Seite 5, Zeile 47; Ansprüche 1-20; Tabelle 1 -----	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2607820	A	10-06-1988	BR	8706609 A	19-07-1988
			CA	1332093 A	20-09-1994
			CH	680622 A	30-09-1992
			CN	87107321 A,B	22-06-1988
			DE	3741385 A	09-06-1988
			GB	2199335 A,B	06-07-1988
			HK	60692 A	21-08-1992
			IT	1233418 B	31-03-1992
			KR	9101523 B	15-03-1991
			MX	168832 B	10-06-1993
			NL	8702942 A,B,	01-07-1988
			SG	61192 G	04-09-1992
			US	5102774 A	07-04-1992
			JP	1041185 B	04-09-1989
			JP	1557941 C	16-05-1990
			JP	63156870 A	29-06-1988
			US	5089376 A	18-02-1992
EP 98752	A	18-01-1984	IT	1153000 B	14-01-1987
			DE	3372101 D	23-07-1987
			ES	523741 D	16-03-1985
			ES	8503698 A	16-06-1985
			JP	1933565 C	26-05-1995
			JP	6043476 B	08-06-1994
			JP	59030814 A	18-02-1984
			US	4497932 A	05-02-1985
EP 902040	A	17-03-1999	DE	19739970 A	18-03-1999
			JP	11140146 A	25-05-1999
DE 19860041	A	29-06-2000	WO	0039183 A	06-07-2000